

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298330

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl. G11B 5/708
C09C 3/06
C09C 3/12
C09D 5/00
C09D 5/23
C09D 7/12
C09D201/00
G11B 5/712

(21)Application number : 2001-101081

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : HAYASHI KAZUYUKI
KAMIGAKI MAMORU
ISHITANI SEIJI
MORII HIROKO

(54) FILLER MATERIAL FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a filler material for a magnetic recording medium excellent in strength and surface smoothness and low in light transmittance.

SOLUTION: The filler material for the magnetic recording medium is composite non-magnetic particle powder consisting of hematite particle powder wherein the surface of the particle is coated with an organosilane compound or polysiloxane formed from alkoxysilane and an organic pigment is adhered to the coating material and having 0.08-1.0 μm average major axis diameter and 1-200 pts.wt. organic pigment is adhered to 100 pts.wt. hematite particle powder. In the magnetic recording medium, a magnetic recording layer containing a bonding agent resin, magnetic particle powder and the filler material for the magnetic recording medium is formed on a non-magnetic substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-298330
(P2002-298330A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 5/708		G 1 1 B 5/708	4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	4 J 0 3 8
	3/12	3/12	5 D 0 0 6
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
	5/23	5/23	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-101081(P2001-101081)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(72) 発明者 林 一之

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 神垣 守

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 石谷 誠治

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用フィラー材及び磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、強度及び表面平滑性に優れるとともに、光透過率の低い磁気記録媒体の磁気記録媒体用フィラー材を提供することを目的とする。

【解決手段】 粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆され、該被覆に有機顔料が付着されているヘマタイト粒子粉末からなる平均長軸径0.08～1.0μmの複合非磁性粒子粉末であって、前記有機顔料の付着量が前記ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して1～200重量部である磁気記録媒体用フィラー材及び非磁性支持体上に、結合剤樹脂、磁性粒子粉末及び前記磁気記録媒体用フィラー材を含む磁気記録層が形成されている磁気記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆され、該被覆に有機顔料が付着されているヘマタイト粒子粉末からなる平均長軸径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の複合非磁性粒子粉末であって、前記有機顔料の付着量が前記ヘマタイト粒子粉末 100 重量部に対して $1 \sim 200$ 重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用フィラー材。

【請求項 2】 請求項 1 記載のヘマタイト粒子粉末の粒子表面が、あらかじめアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする磁気記録媒体用フィラー材。

【請求項 3】 粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆され、該被覆にカーボンブラックが付着されており、更に、該カーボンブラック上にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆され、当該被覆に有機顔料が付着されているヘマタイト粒子粉末からなる平均長軸径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の複合非磁性粒子粉末であって、前記有機顔料の付着量が前記ヘマタイト粒子粉末 100 重量部に対して $1 \sim 200$ 重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用フィラー材。

【請求項 4】 請求項 3 記載のヘマタイト粒子粉末の粒子表面が、あらかじめアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする磁気記録媒体用フィラー材。

【請求項 5】 非磁性支持体上に、結合剤樹脂、磁性粒子粉末及びフィラー材を含む磁気記録層が形成されている磁気記録媒体において、前記フィラー材として請求項 1 乃至請求項 4 の各請求項記載の磁気記録媒体用フィラー材を用いるとともに、該フィラー材を磁性粒子粉末 100 重量部に対して $1 \sim 30$ 重量部の割合で含有させたことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 6】 非磁性支持体、該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層及び該非磁性下地層の上に形成される結合剤樹脂、磁性粒子粉末及びフィラー材を含む磁気記録層からなる磁気記録媒体において、前記フィラー材として請求項 1 記載乃至請求項 4 の各請求項記載の磁気記録媒体用フィラー材を用いるとともに、該フィラー材を磁性粒子粉末 100 重量部に対して $1 \sim 30$ 重量部の割合で含有させたことを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強度及び表面平滑

性に優れるとともに、光透過率の低い磁気記録媒体の磁気記録媒体用フィラー材を提供することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオ、オーディオ用磁気記録再生機器の小型軽量化や長時間記録化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高耐久性、良好な電磁変換特性などの要求が強まっている。

【0003】 磁気テープや磁気ディスクなどの磁気記録媒体は、磁気ヘッドと接触しながら記録再生を行うために磁気記録層の磨耗が生じやすく、磁気ヘッドが汚染され、ひいては記録、再生特性の劣化をひき起こすため、従来から磨耗の少ない高耐久性の磁気記録媒体が求められている。

【0004】 従来、磁気記録媒体における磁気記録層の磨耗耐久性を向上させるために、アルミナ (Al_2O_3)、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 及び 3 酸化 2 クロム (Cr_2O_3) 等の種々のフィラー材を磁気記録層中に添加する試みが行われている。

【0005】 例えば、アルミナ (Al_2O_3) を用いたものでは、アモルファス相が存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた磁気記録媒体 (特開平 5-36059 号公報) や特定の結晶性を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた磁気記録媒体 (特開平 7-244836 号公報) 等がある。ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用いたものでは、粒状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた磁気記録媒体 (特開昭 61-194628 号公報) や、液状炭化水素と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた磁気記録媒体 (特開昭 54-70806 号公報) 等がある。また、3 酸化 2 クロム (Cr_2O_3) を用いたものでは、針状 Cr_2O_3 を用いた磁気記録媒体 (特開昭 62-112221 号公報) 等がある。

【0006】 しかしながら、これらのフィラー材には、それぞれ固有の問題点が存在する。アルミナは結合剤樹脂中への分散性が悪く、添加量を増すにつれて塗膜の表面平滑性が大幅に低下することが知られている。ヘマタイトは、結合剤樹脂中への分散性は比較的良好であるが、十分な耐久性を得るためには多量に添加する必要がある、磁性粒子粉末の充填率が低下するために磁気特性が低下することとなる。3 酸化 2 クロムは、環境衛生上、好ましくない。

【0007】 また、これらのフィラー材は、一般に添加量を増すと、耐久性は向上するものの、磁性粒子粉末のビヒクル中における分散性が低下し、塗膜の表面平滑性の大幅な低下を生じることが知られている。

【0008】 そこで、耐久性向上に必要な量を添加しても磁性粒子粉末のビヒクル中における分散性の低下を抑制し、その結果、塗膜の表面平滑性の低下が抑制されるフィラー材を用いた磁気記録媒体が強く要求されている。

【0009】 従来、磁気記録層中に添加するカーボン

【0025】本発明においては、ヘマタイト粒子又はマンガ含有ヘマタイト粒子に対して5〜40重量%のマンガ含有するマンガ含有ヘマタイト粒子等の黒色ヘマタイト粒子を芯粒子としている。通常、ヘマタイト

粒子粉末は、赤色を呈していることから、得られる磁気記録媒体の光透過率を考慮すれば、芯粒子としては、マンガン含有ヘマタイト粒子等の黒色ヘマタイト粒子が好ましい。

【0026】また、得られるフィラー材の黒色度を考慮すると、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面が、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンで被覆されているとともに、該被覆にカーボンブラックが付着しているヘマタイト粒子が好ましい。

【0027】ヘマタイト粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介してカーボンブラックを付着させたヘマタイト粒子粉末のオルガノシラン化合物又はポリシロキサンの被覆量は、オルガノシラン化合物被覆ヘマタイト粒子粉末、又は、ポリシロキサン被覆ヘマタイト粒子粉末に対してS i換算で0.02～5.0重量%が好ましく、カーボンブラックの付着量は、該ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して1～30重量部が好ましい。

【0028】付着しているカーボンブラックは、カーボンブラックの層を形成しても、部分的に付着していてもどちらでも良く、一部アルコキシシランが露出している有機顔料の付着処理を行うことができる。

【0029】ヘマタイト粒子には各種の形状があり、球状、粒状、八面体状、六面体状、多面体状等の粒状粒子、針状、紡錘状、米粒状等の針状粒子がある。ビヒクル中における分散性を考慮すれば、粒状が好ましい。

【0030】ヘマタイト粒子の粒子サイズは、粒子形状が粒状粒子の場合、平均粒子径は0.075～0.95 μm 、好ましくは0.085～0.65 μm 、より好ましくは0.095～0.45 μm である。

【0031】ヘマタイト粒子の粒子形状が針状粒子の場合、平均粒子径（平均長軸径）は0.075～0.95 μm 、好ましくは0.085～0.65 μm 、より好ましくは0.095～0.45 μm であって、軸比（平均長軸径と平均短軸径の比）（以下、「軸比」という。）は2～20、好ましくは2.5～15、より好ましくは3～10である。

【0032】ヘマタイト粒子粉末の平均粒子径が0.95 μm を超える場合には、得られるフィラー材が粗大粒子となり、これを用いて得られる磁気記録媒体の表面平滑性が低下する。0.075 μm 未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0033】ヘマタイト粒子の粒子形状が針状の場合、

軸比が20を超えると粒子相互間の絡み合いが多くなり、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0034】ヘマタイト粒子粉末の粒子径の幾何標準偏差値は1.8以下が好ましく、より好ましくは1.7以下であり、更に好ましくは1.6以下である。幾何標準偏差値が1.8を超える場合には、存在する粗大粒子によって均一な分散が阻害されるため、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。幾何標準偏差値の下限値は1.01であり、1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0035】ヘマタイト粒子粉末のBET比表面積値は1.0～200 m^2/g が好ましく、より好ましくは1.5～150 m^2/g 、更により好ましくは2.0～100 m^2/g である。BET比表面積値が1.0 m^2/g 未満の場合には、ヘマタイト粒子が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られるフィラー材もまた粗大粒子となるため、これを用いて得られる磁気記録媒体の表面平滑性が低下する。BET比表面積値が200 m^2/g を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0036】ヘマタイト粒子粉末の黒色度は、黒色ヘマタイト粉末の場合、通常L*値の下限値が22.0を超え、上限値は28.0、好ましくは26.0であり、ヘマタイト粒子粉末の場合、通常L*値の下限値が22.0を超え、上限値は38.0、好ましくは36.0である。L*値が上記上限値を超える場合には、明度が高くなり、十分な黒色度を有するフィラー材を得ることが困難となる。

【0037】前記カーボンブラックが付着しているヘマタイト粒子粉末の黒色度は、通常L*値の下限値が15.0程度であり、上限値がL*値で21.0、好ましくは20.5である。

【0038】ヘマタイト粒子粉末の樹脂吸着強度は、通常60%以下である。

【0039】本発明におけるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物（以下、「オルガノシラン化合物」という。）は、化1で表わされるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物である。

【0040】

【化1】

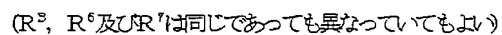


【0042】有機顔料の付着効果及び脱離率を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物が好ましく、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物がより好ましい。

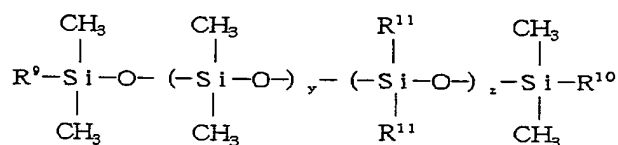
【化2】



【化3】



【化4】



$\text{R}^9, \text{R}^{10}: -\text{OH}, \text{R}^{12}\text{OH}, \text{R}^{13}\text{COOH}$

(R^9 及び R^{10} は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^{11}: -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13}: -(\text{CH}_2)_p-$

$l: 1 \sim 15$

$y: 1 \sim 200$

$z: 0 \sim 100$

【0047】有機顔料の付着効果及び脱離率を考慮すると、メチルヒドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0048】オルガノシラン化合物又はポリシロキサンの被覆量は、オルガノシラン化合物被覆ヘマタイト粒子粉末、又は、ポリシロキサン被覆ヘマタイト粒子粉末に対してSi換算で0.02～5.0重量%であることが好ましく、より好ましくは0.03～4.0重量%であり、更に好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0049】0.02重量%未満の場合には、ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して1重量部以上の有機顔料を付着させることが困難である。5.0重量%を超える場合には、ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して有機顔料を1～200重量部付着させることができるため、必要以上に被覆する意味がない。

【0050】本発明における有機顔料は、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー（銅フタロシアニン）、ファストスカイブルー（スルホン化銅フタロシアニン）、アルカリブルー等の有機青色顔料、フタロシアニングリーン等の有機緑色顔料、キナクリドンレッド、パーマネントレッド、縮合アゾレッド等の有機赤色顔料、ハンザエロー、ベンジジンエロー、パーマネントエロー等の有機黄色顔料であり、得られるフィラー材の黒色度を考慮した場合、有機青色顔料及び／又は有機緑色顔料を用いることが好ましく、より好ましくはフタロシアニンブルーである。

【0051】有機顔料の付着量は、ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して1～200重量部であり、好ましくは1～150重量部、より好ましくは1～100重量部である。

【0052】1重量部未満の場合には、有機顔料の付着量が不十分であるため、十分な樹脂吸着強度を有するフ

ィラー材を得ることが困難である。200重量部を超える場合には、得られるフィラー材は十分な樹脂吸着強度を有しているが、有機顔料の付着量が多いため、有機顔料が脱離しやすくなり、その結果、磁性塗料の製造時において、ビヒクル中への分散性が低下する。

【0053】本発明に係るフィラー材の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子であるヘマタイト粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、ヘマタイト粒子に相似する粒子形態を有している。

【0054】即ち、本発明に係るフィラー材の粒子サイズは、平均粒子径が0.08～1.0μm、好ましくは0.09～0.7μm、より好ましくは0.1～0.5μmである。

【0055】粒状のヘマタイト粒子を芯粒子とした場合には、平均粒子径が0.08～1.0μm、好ましくは0.09～0.7μm、より好ましくは0.1～0.5μmである。

【0056】針状のヘマタイト粒子を芯粒子とした場合には、平均粒子径（平均長軸径）が0.08～1.0μm、好ましくは0.09～0.7μm、より好ましくは0.1～0.5μmであって、軸比が2～20、好ましくは2.5～15、より好ましくは3～10である。

【0057】平均粒子径が0.08μm未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散が困難となり、得られる磁気記録媒体の耐久性及び表面平滑性が低下する。平均粒子径が1.0μmを超える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。

【0058】フィラー材の粒子形状が針状の場合、軸比が20を超えると粒子相互間の絡み合いが多くなり、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中での均一な分散が困難となり、耐久性及び表面平滑性に優れた磁気記録媒体を得ることが困難となる。

【0059】フィラー材の粒子径の幾何標準偏差値は、

20

30

40

50

1.8以下であることが好ましい。1.8を超える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与えるために好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮すれば、好ましくは1.7以下、より好ましくは1.6以下である。工業的な生産性を考慮すれば、フィラー材の粒子径の幾何標準偏差値の下限値は1.01であり、

1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0060】フィラー材のBET比表面積値は $1.0 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは $2.0 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、フィラー材が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、これを用いて得られる磁気記録媒体は、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。BET比表面積値が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。

【0061】本発明に係るフィラー材の黒色度は、 L^* 値の下限値が16.5、上限値が28.0、好ましくは27.0である。芯粒子として黒色ヘマタイト粒子を用いて得られたフィラー材の黒色度は、 L^* 値の下限値が16.5、上限値が26.0、好ましくは25.0である。 L^* 値が28.0を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が優れているとは言い難い。

【0062】本発明に係るフィラー材のうち、カーボンブラックが付着しているヘマタイト粒子を芯粒子として得られたフィラー材の黒色度は、 L^* 値の下限値が14.5、上限値が21.0、好ましくは20.5である。

【0063】本発明に係るフィラー材の樹脂吸着強度は70%以上であり、好ましくは72%以上、より好ましくは74%以上である。

【0064】フィラー材の有機顔料の脱離率は20%以下が好ましく、より好ましくは15%以下である。有機顔料の脱離率が15%を超える場合には、磁性塗料の製造時において、脱離した有機顔料によりビヒクル中での均一な分散が阻害される場合があるとともに、得られた磁気記録媒体は十分な耐久性を有さない。

【0065】本発明に係るフィラー材は、必要により、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆しておいてもよく、中間被覆物で被覆しない場合に比べ、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面から有機顔料の脱離をより低減することができる。

【0066】中間被覆物による被覆量は、中間被覆物で被覆されたヘマタイト粒子粉末に対してAl換算、SiO₂換算又はAl換算量とSiO₂換算量との総和で

0.01~20重量%が好ましい。

【0067】0.01重量%未満である場合には、有機顔料の脱離率の低減効果が得られない。0.01~20重量%の被覆量により、有機顔料の脱離率低減効果が十分に得られるので、20重量%を超えて必要以上に被覆する意味がない。

【0068】中間被覆物で被覆されている本発明2に係るフィラー材は、中間被覆物で被覆されていない本発明1に係るフィラー材の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、黒色度 L^* 値、樹脂吸着強度及び有機顔料の脱離率を有している。

【0069】更に、本発明に係るフィラー材は、必要により、フィラー材の粒子表面を中間被覆物で被覆した後に、カーボンブラックの付着処理を行ってもよい。

【0070】本発明4に係るフィラー材は、本発明2に係るフィラー材とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、樹脂吸着強度及び有機顔料の脱離率を有している。また、黒色度は本発明3に係るフィラー材とほぼ同程度を有している。

【0071】次に、本発明に係る磁気記録媒体について述べる。

【0072】本発明に係る磁気記録媒体の非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板及び各種の紙を使用することができ、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常好ましくは $1.0 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0073】磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $60 \sim 200 \mu\text{m}$ である。磁気テープの場合、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、ポリエチレンナフタレートの場合、その厚みは、通常 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、ポリアミドの場合、その厚みは、通常 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

【0074】本発明に係る磁気記録媒体の磁気記録層中に含まれる磁性粒子粉末としては、マグヘマイト粒子粉末($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)やマグネタイト粒子粉末($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $0 < x \leq 1$)等の磁性酸化鉄粒子粉末にCo又はCo及びFeを被着させたCo被着型磁性酸化鉄粒子粉末、前記Co被着型磁性酸化鉄粒子粉末にFe以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B、希土類金属等の異種元素を含有させたCo被着型磁性酸化鉄粒子粉末、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B及び希土類金属等を含有する鉄合金磁性粒子粉末、Ba、Sr又はB

a-Srを含有する板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末並びに該フェライト粒子粉末にCo、Ni、Zn、Mn、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Cu、Mo等の2価及び4価の金属から選ばれた保磁力低減剤の1種又は2種以上を含有させた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末等のいずれをも用いることができる。

【0075】なお、近年の磁気記録媒体の高密度記録化を考慮すれば、磁性粒子粉末としては、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末及び鉄以外のCo、Al、Ni、P、Zn、Si、B、希土類金属等を含有する鉄合金磁性粒子粉末等が好ましい。

【0076】磁性粒子の粒子形状は、針状はもちろん、立方状、板状等のいずれであってもよい。ここで「針状」とは、文字通りの針状はもちろん、紡錘状や米粒状などを含む意味である。

【0077】磁性粒子粉末は、平均長軸径（板状粒子の場合は平均板面径）が0.01~0.50 μ m、好ましくは0.03~0.30 μ mであって、平均短軸径（板状粒子の場合は平均厚み）が0.0007~0.17 μ m、好ましくは0.003~0.10 μ mであり、幾何標準偏差値は2.5以下、好ましくは1.01~2.3である。

【0078】また、磁性粒子の粒子形状が針状の場合、軸比は3以上、好ましくは5以上であり、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性を考慮すれば、その上限値は15であり、好ましくは10である。

【0079】磁性粒子の粒子形状が板状の場合、板状比は2以上、好ましくは3以上であり、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性を考慮すれば、その上限値は50であり、好ましくは45である。

【0080】磁性粒子粉末のBET比表面積値は、15 m^2/g 以上であり、好ましくは20 m^2/g 以上である。磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性を考慮すれば、その上限値は100 m^2/g であることが好ましく、より好ましくは80 m^2/g である。

【0081】磁性粒子粉末の磁気特性は、保磁力値が39.8~318.3 kA/m （500~4,000Oe）、好ましくは43.8~318.3 kA/m （550~4,000Oe）であって、飽和磁化値が50~170 Am^2/kg （50~170 emu/g ）、好ましくは60~170 Am^2/kg （60~170 emu/g ）である。

【0082】磁性粒子粉末の磁気特性は、Co被着型針状磁性酸化鉄粒子粉末の場合、保磁力値が39.8~135.3 kA/m （500~1,700Oe）、好ましくは43.8~135.3 kA/m （550~1,700Oe）であって、飽和磁化値が50~90 Am^2/kg （50~90 emu/g ）、好ましくは60~90 Am^2/kg （60~90 emu/g ）である。

【0083】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末又は針状鉄合金磁性粒子粉末の場合、保磁力値が63.7~278.5 kA/m （800~3,500Oe）、好ましくは71.6~278.5 kA/m （900~3,500Oe）であって、飽和磁化値が90~170 Am^2/kg （90~170 emu/g ）、好ましくは100~170 Am^2/kg （100~170 emu/g ）である。

【0084】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の場合、保磁力値が39.8~318.3 kA/m （500~4,000Oe）、好ましくは51.7~318.3 kA/m （650~4,000Oe）であって、飽和磁化値が40~70 Am^2/kg （40~70 emu/g ）、好ましくは45~70 Am^2/kg （45~70 emu/g ）である。

【0085】本発明に係る磁気記録媒体の磁気記録層中に含まれる結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニリデン、ポリウレタン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。

【0086】また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO₃M、-OPO₂M₂、-NH₂等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。磁性塗料の製造時における磁性粒子粉末及びフィラー材のビヒクル中への分散性を考慮すれば、極性基として-COOH、-SO₃Mを含有している結合剤樹脂が好ましい。

【0087】本発明における磁気記録層の塗膜厚さは、0.01~5.0 μ mの範囲である。0.01 μ m未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等が生じやすくなるため好ましくない。5.0 μ mを超える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは0.05~1.0 μ mの範囲である。

【0088】磁気記録層中の磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、磁性粒子粉末100重量部に対して結合剤樹脂が5~50重量部、好ましくは6~30重量部である。

【0089】結合剤樹脂が50重量部を超える場合には、磁気記録層中の磁性粒子粉末が少なすぎるため、磁性粒子粉末の充填率が低下し、磁気特性が低下する。5重量部未満の場合には、磁性粒子粉末の量に対して結合剤樹脂が少なすぎるため、磁性塗料中で磁性粒子粉末が十分に分散されず、その結果、塗膜を形成した時に表面

が十分平滑な塗膜が得られ難い。また、磁性粒子粉末が結合剤樹脂によって十分にバインドされないために、得られた塗膜はもろいものとなりやすい。

【0090】磁気記録層中の磁性粒子粉末とフィラー材との配合割合は、磁性粒子粉末100重量部に対してフィラー材が1〜30重量部、好ましくは3〜25重量部である。

【0091】フィラー材が1重量部未満の場合には、磁気記録層中に含有されるフィラー材が少なすぎるため、磁気記録媒体の耐久性が不十分となる。フィラー材が30重量部を超える場合には、磁気記録媒体に十分な耐久性を付与することができるが、磁気記録層中に非磁性成分が増加することになり、磁気記録媒体の高密度記録化に不利となる。

【0092】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等が必要により含まれていてもよい。

【0093】本発明5に係る磁気記録媒体は、フィラー材として本発明1に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が39.8〜318.3 kA/m (500〜4,000 Oe)、好ましくは43.8〜318.3 kA/m (550〜4,000 Oe)、角形比(残留磁束密度 B_r /飽和磁束密度 B_m)が0.85〜0.95、好ましくは0.86〜0.95、塗膜の光沢度が165〜300%、好ましくは170〜300%、塗膜の表面粗度 R_a が10.0 nm以下、好ましくは2.0〜9.5 nm、より好ましくは2.0〜9.0 nm、ヤング率が126〜160、好ましくは128〜160、線吸収係数は1.20〜5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25〜5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が22分以上、好ましくは24分以上、すり傷特性はA又はB、好ましくはBである。

【0094】フィラー材として本発明2に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が39.8〜318.3 kA/m (500〜4,000 Oe)、好ましくは43.8〜318.3 kA/m (550〜4,000 Oe)、角形比(残留磁束密度 B_r /飽和磁束密度 B_m)が0.85〜0.95、好ましくは0.86〜0.95、塗膜の光沢度が170〜300%、好ましくは175〜300%、塗膜の表面粗度 R_a が9.5 nm以下、好ましくは2.0〜9.0 nm、より好ましくは2.0〜8.5 nm、ヤング率が128〜160、好ましくは130〜160、線吸収係数は1.20〜5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.20〜5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が23分以上、好ましくは25分以上であって、すり傷特性はA又はB、好ましくはAである。

【0095】高密度記録等を考慮して、磁性粒子粉末として、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末又は針状鉄合金磁性粒子粉末を用い、フィラー材として本発明1に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が63.

7〜278.5 kA/m (800〜3,500 Oe)、好ましくは71.6〜278.5 kA/m (900〜3,500 Oe)、角形比(残留磁束密度 B_r /飽和磁束密度 B_m)が0.85〜0.95、好ましくは0.86〜0.95、塗膜の光沢度が190〜300%、好ましくは195〜300%、塗膜表面粗度 R_a が9.0 nm以下、好ましくは2.0〜8.5 nm、より好ましくは2.0〜8.0 nm、ヤング率が126〜160、好ましくは128〜160、線吸収係数は1.20〜5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25〜5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が24分以上、好ましくは26分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0096】磁性粒子粉末として、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末又は針状鉄合金磁性粒子粉末を用い、フィラー材として本発明2に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が63.7〜278.5 kA/m (800〜3,500 Oe)、好ましくは71.6〜278.5 kA/m (900〜3,500 Oe)、角形比(残留磁束密度 B_r /飽和磁束密度 B_m)が0.85〜0.95、好ましくは0.86〜0.95、塗膜の光沢度が195〜300%、好ましくは200〜300%、塗膜表面粗度 R_a が8.5 nm以下、好ましくは2.0〜8.0 nm、より好ましくは2.0〜7.5 nm、ヤング率が128〜160、好ましくは130〜160、線吸収係数は1.25〜5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25〜5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が25分以上、好ましくは27分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0097】本発明6に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体と磁気記録層との間に非磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む非磁性下地層が形成されている。

【0098】非磁性下地層用非磁性粒子粉末としては、通常、磁気記録媒体用非磁性下地層に用いられる非磁性無機質粉末を使用することができる。具体的には、ヘマタイト、含水酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、二酸化ケイ素、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、酸化クロム、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタンカーバイド、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、チタン酸バリウム等を単独又は組み合わせて用いることができ、殊に、ヘマタイト、含水酸化鉄、酸化チタン等が好ましい。

【0099】なお、非磁性塗料製造時におけるビシクル中での分散性改善のため、必要により、これら非磁性粒子粉末の粒子表面をアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物、ケイ素の酸化物等で表面処理してもよく、また、得られる磁気記録媒体の光透過率、表面電気抵抗値、機械的強度、表面平滑性、耐久性等の諸特性改善のため、必要により、粒子内部にA

l, Ti, Zr, Mn, Sn, Sb等を含有させてもよい。

【0100】非磁性粒子粉末には各種形状の粒子があり、球状、粒状、八面体状、六面体状、多面体状等の粒状粒子粉末、針状、紡錘状、米粒状等の針状粒子粉末及び板状粒子粉末等がある。得られる磁気記録媒体の表面平滑性を考慮すれば、非磁性粒子粉末の粒子形状は針状が好ましい。

【0101】非磁性粒子粉末の粒子サイズは、粒子形状が粒状の場合、平均粒子径が0.01~0.3 μ m、好ましくは0.015~0.25 μ m、より好ましくは0.02~0.2 μ mであり、粒子形状が針状の場合、平均長軸径が0.01~0.3 μ m、好ましくは0.015~0.25 μ m、より好ましくは0.02~0.2 μ mであり、粒子形状が板状の場合、平均板面径が0.01~0.3 μ m、好ましくは0.015~0.25 μ m、より好ましくは0.02~0.2 μ mである。

【0102】また、粒子形状が針状の場合、軸比が2~20、好ましくは2.5~15、より好ましくは3~10であり、粒子形状が板状の場合、板状比が2~50、好ましくは2.5~48、より好ましくは3~46である。

【0103】非磁性下地層は、塗膜厚さが0.2~10.0 μ mの範囲が好ましい。0.2 μ m未満の場合には、非磁性支持体の表面粗さを改善することが困難となる。磁気記録媒体の薄層化及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば、より好ましくは0.5~5.0 μ mの範囲である。

【0104】非磁性下地層における結合剤樹脂は、磁気記録層を形成する場合に用いた前記結合剤樹脂が使用できる。

【0105】非磁性下地層における非磁性粒子粉末及び結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対して非磁性粒子粉末が5~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。

【0106】非磁性粒子粉末が5重量部未満の場合には、非磁性塗料中の非磁性粒子粉末が少なすぎるため、塗膜を形成した際に、非磁性粒子粉末の連続分散した層が得られず、塗膜表面の平滑性が不十分となる。2000重量部を超える場合には、結合剤樹脂の量に対して非磁性粒子粉末が多すぎるため、非磁性塗料中で非磁性粒子粉末が十分に分散されず、その結果、塗膜を形成した際に、表面が十分平滑な塗膜が得られ難い。また、非磁性粒子粉末が結合剤樹脂によって十分にバインドされないために、得られた塗膜はもろいものとなりやすい。

【0107】なお、非磁性下地層に、磁気記録媒体に用いられている周知の潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等が必要により結合剤樹脂100重量部に対して0.1~50重量部程度含まれていてもよい。

【0108】非磁性下地層は、塗膜の光沢度が176~

300%、好ましくは180~300%、より好ましくは184~300%であって、塗膜表面粗度Raが0.5~8.5nm、好ましくは0.5~8.0nmであって、塗膜の強度は、ヤング率(相対値)が124~160、好ましくは126~160、表面電気抵抗値が $1.0 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $1.0 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下である。

【0109】本発明6に係る磁気記録媒体は、フィラー材として粒子表面が中間被覆物によって被覆されていない本発明に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が39.8~318.3kA/m(500~4,000Oe)、好ましくは43.8~318.3kA/m(550~4,000Oe)、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95、塗膜の光沢度が170~300%、好ましくは175~300%、塗膜表面粗度Raが9.5nm以下、好ましくは2.0~9.0nm、より好ましくは2.0~8.5nm、ヤング率が130~160、好ましくは132~160、線吸収係数は1.20~5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25~5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が23分以上、好ましくは25分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0110】また、フィラー材として中間被覆物によって被覆されている本発明に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が39.8~318.3kA/m(500~4,000Oe)、好ましくは43.8~318.3kA/m(550~4,000Oe)、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95、塗膜の光沢度が175~300%、好ましくは180~300%、塗膜表面粗度Raが9.0nm以下、好ましくは2.0~8.5nm、より好ましくは2.0~8.0nm、ヤング率が130~160、好ましくは134~160、線吸収係数は1.20~5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25~5.00 μm^{-1} 、走行耐久性は24分以上、好ましくは26分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0111】高密度記録等を考慮して、磁性粒子粉末として、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末又は針状鉄合金磁性粒子粉末を用い、フィラー材として粒子表面が中間被覆物で被覆されていない本発明に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が63.7~278.5kA/m(800~3,500Oe)、好ましくは71.6~278.5kA/m(900~3,500Oe)、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95、塗膜の光沢度が195~300%、好ましくは200~300%、塗膜表面粗度Raが8.5nm以下、好ましくは2.0~8.0nm、より好ましくは2.0~7.5nm、ヤング率が130~160、好ましくは1

32~160、線吸収係数は1.20~5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25~5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が25分以上、好ましくは27分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0112】磁性粒子粉末として、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末又は針状鉄合金磁性粒子粉末を用い、フィラー材として粒子表面が中間被覆物で被覆されている本発明に係るフィラー材を用いた場合には、保磁力値が63.7~278.5 kA/m (800~3,500 Oe)、好ましくは71.6~278.5 kA/m (900~3,500 Oe)、角形比(残留磁束密度 B_r /飽和磁束密度 B_m)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95、塗膜の光沢度が200~300%、好ましくは205~300%、塗膜表面粗度 R_a が8.0 nm以下、好ましくは2.0~7.5 nm、より好ましくは2.0~7.0 nm、ヤング率が132~160、好ましくは134~160、線吸収係数は1.20~5.00 μm^{-1} 、好ましくは1.25~5.00 μm^{-1} 、走行耐久性が26分以上、好ましくは28分以上、すり傷特性がA又はB、好ましくはAである。

【0113】次に、本発明に係るフィラー材の製造法について述べる。

【0114】本発明における芯粒子粉末であるカーボンブラックが付着したヘマタイト粒子粉末は、ヘマタイト粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとを混合し、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面をアルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆し、次いで、アルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆されたヘマタイト粒子粉末とカーボンブラック微粒子粉末とを混合することによって得ることができる。

【0115】本発明に係るフィラー材は、ヘマタイト粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとを混合することによって、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面をアルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆し、次いで、アルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆されたヘマタイト粒子粉末と有機顔料とを混合することによって得ることができる。

【0116】ヘマタイト粒子粉末のアルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆は、ヘマタイト粒子粉末とアルコキシシランの溶液又はポリシロキサンとを機械的に混合攪拌したり、ヘマタイト粒子粉末にアルコキシシランの溶液又はポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したアルコキシシラン又はポリシロキサンは、ほぼ全量がヘマタイト粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0117】なお、被覆されたアルコキシシランは、その一部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においてもその後の有機顔料の付着に影響することはない。

【0118】アルコキシシラン又はポリシロキサンを均一にヘマタイト粒子粉末の粒子表面に被覆するためには、ヘマタイト粒子粉末の凝集をあらかじめ粉砕機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0119】ヘマタイト粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合攪拌、前記有機顔料と粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されているヘマタイト粒子粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ローラー型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0120】上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー(「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である)、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ローラー型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0121】混合攪拌時における条件は、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は19.6~1960 N/cm (2~200 Kg/cm)、好ましくは98~1470 N/cm (10~150 Kg/cm)、より好ましくは147~980 N/cm (15~100 Kg/cm)、処理時間は5分~24時間、好ましくは10分~20時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2~2000 rpm、好ましくは5~1000 rpm、より好ましくは10~800 rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0122】アルコキシシラン又はポリシロキサンの添加量は、ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して0.15~45重量部が好ましい。0.15~45重量部の添加量により、ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して有機顔料を1~200重量部付着させることができる。

【0123】次いで、アルコキシシラン又はポリシロキサンを被覆したヘマタイト粒子粉末に有機顔料を添加し、混合攪拌することによって、アルコキシシラン被覆又はポリシロキサン被覆に有機顔料を付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0124】有機顔料は、少量ずつを時間をかけなが

ら、殊に 5 分～20 時間程度をかけて添加するのが好ましい。

【0125】混合攪拌時における条件は、有機顔料が均一に付着するように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ($2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$)、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$)、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ($15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$)、処理時間は 5 分～24 時間、好ましくは 10 分～20 時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0126】有機顔料の添加量は、ヘマタイト粒子粉末 100 重量部に対して $1 \sim 200$ 重量部であり、好ましくは $1 \sim 150$ 重量部、より好ましくは $1 \sim 100$ 重量部である。有機顔料の添加量が 200 重量部を超える場合には、得られるフィラー材は十分な樹脂吸着強度を有しているが、有機顔料の付着量が多いため、有機顔料が脱離しやすくなり、その結果、磁性塗料の製造時において、ビヒクル中への分散性が低下する。

【0127】乾燥乃至加熱工程における加熱温度は、通常 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、処理時間は、10 分～12 時間が好ましく、30 分～3 時間がより好ましい。

【0128】得られたフィラー材の被覆に用いられたアルコキシシランは、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物となって被覆されている。

【0129】ヘマタイト粒子粉末は、必要により、アルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合攪拌に先立って、あらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよい。

【0130】中間被覆物による被覆は、ヘマタイト粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後に pH 値を調整することにより、前記酸化鉄粒子粉末の粒子表面を、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉砕する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0131】アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0132】ケイ素化合物としては、3 号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用

できる。

【0133】次に、本発明 5 及び 6 に係る磁気記録媒体の製造法について述べる。

【0134】本発明 5 に係る磁気記録媒体は、常法により、非磁性支持体上に磁性粒子粉末、フィラー材、結合剤樹脂及び溶剤を含む磁性塗料を塗布して塗膜を形成した後、磁場配向し、次いで、カレンダー処理をした後、硬化させることにより得ることができる。

【0135】また、本発明 6 に係る磁気記録媒体は、常法により、非磁性支持体上に非磁性粒子粉末、結合剤樹脂及び溶剤を含む非磁性塗料を塗布、乾燥して非磁性下地層を形成し、該非磁性下地層上に磁性粒子粉末、フィラー材、結合剤樹脂及び溶剤を含む磁性塗料を塗布して塗膜を形成した後、磁場配向し次いで、カレンダー処理をした後、硬化させることにより得ることができる。

【0136】磁性塗料及び非磁性塗料の混練分散に当たっては、混練機は、例えば、二軸ニーダー、二軸エクストルuder、加圧ニーダー、二本ロールミル、三本ロールミルなどが使用でき、分散機としては、ボールミル、サンドグラインダー、アトライター、ディスパー、ホモジナイザー、超音波分散機などを使用することができる。

【0137】磁性塗料及び非磁性塗料の塗布にあたっては、グラビアコーター、リバースロールコーター、スリットコーター、ダイコーターなどを使用することができる。塗布したシートは、対向磁石配向、ソレノイド磁石配向等により磁場配向を行うことができる。

【0138】溶剤としては、現在磁気記録媒体に汎用されているメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン及びその混合物等を使用することができる。

【0139】溶剤の使用量は、磁性粒子粉末 100 重量部に対してその総量で $65 \sim 1000$ 重量部である。65 重量部未満では磁性塗料とした場合に粘度が高くなりすぎ塗布が困難となる。1000 重量部を超える場合には、塗膜を形成する際の溶剤の揮散量が多くなりすぎ工業的に不利となる。

【0140】

【本発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は以下の通りである。

【0141】各粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真を縦方向及び横方向にそれぞれ 4 倍に拡大した写真に示される粒子約 350 個について定方向径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0142】軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比で示し、板状比は平均板面径と平均厚みとの比で示した。

【0143】粒子径の幾何標準偏差値は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径と個数から、統計学的手法に従っ

て、対数正規確率紙上の横軸に粒子径を、縦軸に所定の粒子径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットした。そしてこのグラフから粒子の累積個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する粒子径の値を読み取り、幾何標準偏差値＝（積算フルイ下84.13%における粒子径）／（積算フルイ下50%における粒子径）（幾何平均径）に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒度分布が優れていることを意味する。

【0144】比表面積値は、BET法により測定した値で示した。

【0145】ヘマタイト粒子粉末の粒子内部や粒子表面に存在するMn量、Al量及びSi量並びにアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンに含有されているSi量のそれぞれは、「蛍光X線分析装置3063M型」（理学電機工業株式会社製）を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。また、Co被着マグネタイト粒子粉末及びCo被着マグヘマイト粒子粉末のCo量は、上記測定装置及び測定方法と同様にして測定した。

【0146】なお、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面に被覆、存在しているケイ素の酸化物、ケイ素の水酸化物及びアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンのそれぞれに含有される各Si量は、処理工程後の各段階でSi量を測定し、その測定値から処理工程前の段階で測定したSi量を差し引いた値で示した。

【0147】フィラー材に付着している有機顔料及びカーボンブラックが付着したヘマタイト粒子粉末のカーボンブラック量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMI A-2200型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0148】ヘマタイト粒子粉末、フィラー材及び非磁性粒子粉末の黒色度は、試料0.5gとヒマシ油1.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm（6mil）のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約30μm）を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計MSC-IS-2D（スガ試験機株式会社製）を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値で示した。

【0149】ここで、L*値は明度を表わし、L*値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

【0150】フィラー材に付着している有機顔料の脱離率（%）は、下記の方法により求めた値で示した。有機顔料の脱離率が0%に近いほど、フィラー材の粒子表面からの有機顔料の脱離量が少ないことを示す。

【0151】フィラー材3gとエタノール40mlを50mlの沈降管に入れ、20分間超音波分散を行った

後、120分静置し、沈降速度によってフィラー材と脱離した有機顔料とを分離した。次いで、このフィラー材に再度エタノール40mlを加え、更に20分間超音波分散を行った後120分静置し、フィラー材と脱離した有機顔料を分離した。このフィラー材を80℃で1時間乾燥させ、有機顔料の量を測定し、下記数1に従って求めた値を有機顔料の脱離率（%）とした。

【0152】

【数1】有機顔料の脱離率（%）＝{（Wa－We）／Wa}×100

Wa：フィラー材の有機顔料付着量

We：脱離テスト後のフィラー材の有機顔料付着量

【0153】樹脂吸着強度は、樹脂が粒子粉末に吸着される程度を示すものであり、下記の方法により求めた樹脂吸着強度が100%に近いほど、樹脂が粒子表面に強く吸着されていることを示す。

【0154】まず、樹脂吸着量Yaを求める。

【0155】被測定粒子粉末20gとスルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂2gを溶解させた混合溶剤（メチルエチルケトン27.0g、トルエン16.2g、シクロヘキサノン10.8g）56gとを3mmφスチールビーズ120gとともに100mlポリビンに入れ、60分間ペイントシェーカーで混合分散する。

【0156】次に、この塗料組成物50gを取り出し50mlの沈降管に入れ回転数10000rpmで15分間遠心分離を行い、固形部分と溶剤部分とを分離する。そして、溶剤部分に含まれる樹脂固形分濃度を重量法によって定量し、仕込みの樹脂量との差し引きにより、固形部分に存在する樹脂量を求め、これを粒子粉末に対する樹脂吸着量Ya（mg/g）とする。

【0157】次に、先に分離した固形部分のみを100mlトルビーカーに全量取り出し、これに混合溶剤（メチルエチルケトン25.0g、トルエン15.0g、シクロヘキサノン10.0g）50gを加え、15分間超音波分散を行って懸濁状態とした後、50ml沈降管に入れ回転数10000rpmで15分間遠心分離を行い、固形部分と溶剤部分とを分離する。そして、溶剤部分の樹脂固形分濃度を測定することによって、粒子表面に吸着していた樹脂のうち溶剤相に抽出された樹脂量を定量する。

【0158】更に、上記固形部分のみの100mlトルビーカーへの全量取り出しから溶剤相に溶け出した樹脂量の定量までの操作を2回繰り返し、合計3回の溶剤相中における樹脂の抽出量の総和Ye（mg/g）を求め、下記数2に従って求めた値を樹脂吸着強度（%）とした。

【0159】

【数2】樹脂吸着強度（%）＝{（Ya－Ye）／Ya}×100

【0160】塗料粘度は、塗料の25℃における塗料粘

度をE型粘度計(コーンプレート型粘度計)EMD-R(株式会社東京計器製)を用いて25℃におけるずり速度が 1.92 sec^{-1} での見かけ粘度の値で示した。

【0161】磁性粒子粉末及び磁気記録媒体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、最大外部磁場795.8kA/m(10kOe)にて測定した。

【0162】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体、非磁性下地層及び磁気記録層の各層の厚みは、下記のようにして測定した。

【0163】デジタル電子マイクロメーターK351C(安立電気株式会社製)を用いて、先ず、非磁性支持体の膜厚(A)を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された非磁性下地層との厚み(B)

(非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みとの総和)を同様にして測定する。

【0164】更に、非磁性下地層上に磁気記録層を形成することにより得られた磁気記録媒体の厚み(C)(非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みと磁気記録層の厚みとの総和)を同様にして測定する。そして、非磁性下地層の厚みは(B)-(A)で示し、磁気記録層の厚みは(C)-(B)で示した。

【0165】なお、非磁性下地層を有さない磁気記録媒体の各層の厚みは、前記非磁性支持体の膜厚(A)と磁気記録媒体の厚み(C)を測定して、磁気記録層の厚みを(C)-(A)として求めた。

【0166】磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」(スガ試験機株式会社製)を用いて塗膜の45°光沢度を測定して求めた。

【0167】表面粗度Raは、「surfcom-575A」(東京精密株式会社製)を用いてカレンダー後の塗膜の中心線平均粗さを測定した値で示した。

【0168】光透過の程度は、「自記光電分光光度計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて測定した磁気記録媒体の光透過率の値を下記数3に挿入して算出した線吸収係数で示した。線吸収係数は、その値が大きいほど光を透過しにくいことを示す。

【0169】尚、光透過率の値を測定するにあたっては、上記磁気記録媒体に用いた非磁性支持体と同一の非磁性支持体をブランクとして用いた。

【0170】

【数3】

線吸収係数(μm^{-1})= $[\ln(1/t)]/FT$

t: $\lambda=900\text{ nm}$ における光透過率(-)

FT:磁気記録層の膜厚(μm)

【0171】磁気記録媒体の走行耐久性は、「Media Durability Tester MDT-3000」(Steinberg Associates社製)を用いて、負荷1.96N(200gw)、ヘッドとテープとの相対速度16m/sにおける実可動時間

で評価した。実可動時間が長いほど走行耐久性が良いことを示す。

【0172】すり傷特性は、走行後のテープの表面を顕微鏡で観察し、すり傷の有無を目視で評価し、下記の4段階の評価を行った。

【0173】

A:すり傷なし

B:すり傷若干有り

C:すり傷有り

10 D:ひどいすり傷有り

【0174】<フィラー材の製造>Mn含有針状ヘマタイト粒子粉末(平均長軸径0.162 μm 、平均短軸径0.0225 μm 、軸比7.2、幾何標準偏差値1.38、BET比表面積値48.6 m^2/g 、Mn含有量13.7重量%、黒色度L*値19.3、樹脂吸着強度57.1%)20kgを、凝集を解きほぐすために、純水150lに攪拌機を用いて遊逸し、更に、「TKパイプラインホモミキサー」(製品名、特殊機化工業株式会社製)を3回通してMn含有針状ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。

【0175】続いて、このMn含有針状ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを模型サンドグラインダー「マイテーターミルMHG-1.5L」(製品名、井上製作所株式会社製)を用いて、軸回転数2000rpmにおいて5回パスさせて、Mn含有針状ヘマタイト粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0176】得られた分散スラリーは、325mesh(目開き44 μm)における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、Mn含有針状ヘマタイト粒子粉末のケーキを得た。このMn含有針状ヘマタイト粒子粉末のケーキを120℃で乾燥した後、乾燥粉末11.0kgをエッジランナー「MPUV-2型」

(製品名、株式会社松本鋳造鉄工所製)に投入して、392N/cm(40Kg/cm)で20分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0177】次に、メチルトリエトキシシラン(商品名:TSLS8123:GE東芝シリコン株式会社製)220gを200mlのエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液をエッジランナーを稼働させながら粒子の凝集を解きほぐした上記Mn含有針状ヘマタイト粒子粉末に添加し、588N/cm(60Kg/cm)の線荷重で20分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌得度は22rpmであった。

【0178】次に、有機顔料A(種類:フタロシアニンブルー、粒子形状:粒状、粒子径0.06 μm 、BET比表面積値680 m^2/g 、黒色度L*値5.2)1100gを、エッジランナーを稼働させながら10分間かけて添加し、更に588N/cm(60Kg/cm)の線荷重で20分間、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆に有機顔料を付着させた後、乾燥機を用い

て105℃で60分間加熱処理を行い、複合非磁性粒子粉末を得た。なお、このときの攪拌速度は22rpmであった。

【0179】得られたフィラー材は、平均長軸径が0.163μm、平均短軸径が0.0228μm、軸比が7.1であった。幾何標準偏差値は1.38であり、BET比表面積値は51.5m²/g、黒色度L*値は19.0、樹脂吸着強度は78.6%、有機顔料の脱離率は6.5%であり、メチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物の被覆量はSi換算で0.30重量%、付着している有機顔料の量はC換算で6.01重量% (Mn含有針状ヘマタイト粒子粉末100重量部に対して10重量部に相当する)であった。電子顕微鏡観察の結果、有機顔料がほとんど認められないことから、有機顔料のほぼ全量がメチルトリエトキシシラン被覆層に付着していることが認められた。

【0180】<磁気記録媒体の製造>鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末(平均長軸径0.115μm、平均短軸径0.0182μm、軸比6.3、保磁力値152.0kA/m(1,910Oe)、飽和磁化値131Am²/kg(131emu/g))100重量部、スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂10.0重量部、シクロヘキサノン23.3重量部、メチルエチルケトン10.0重量部、上記で得

磁性粒子粉末
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂
ポリウレタン樹脂
複合非磁性粒子粉末(フィラー材)
カーボンブラック微粒子粉末
ミリスチン酸
ステアリン酸ブチル
三官能性低分子量ポリイソシアネート
シクロヘキサノン
メチルエチルケトン
トルエン

【0183】得られた磁性塗料の塗料粘度は9,600cPであった。

【0184】上記磁性塗料を目開き1μmのフィルターで濾過した後、厚さ12μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にスリットコーターを用いて塗布し、次いで、乾燥することによって磁気記録層を形成させ、常法によりカレンダー処理を行って表面平滑化した後、1.27cm(1/2インチ)の幅に裁断した。得られた磁気テープを60℃の硬化炉で24時間静置させ、十分に硬化させて、磁気テープを得た。得られた塗膜の膜厚は3.5μmであった。

【0185】上記磁気テープの磁気特性は、保磁力値が159.0kA/m(1,998Oe)、角型比(B_r/B_m)が0.89であった。光沢度は235%、表面粗度Raは6.2nm、ヤング率は137、線吸収係数

られた複合非磁性粒子粉末7.0重量部、カーボンブラック微粒子粉末(商品名: #3250B、三菱化成株式会社製)1.0重量部をニーダーを用いて20分間混練した後、該混練物にトルエン79.6重量部及びメチルエチルケトン110.2重量部及びシクロヘキサノン17.8重量部を添加して希釈し、次いで、サンドグライNDERによって3時間混合、分散させて混合分散物を得た。

【0181】上記混合分散物に、スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂の固形分10.0重量部を含むメチルエチルケトン/シクロヘキサノンの1/1溶液33.3重量部を添加して、更に30分間サンドグライNDERを用いて混合・分散した後、目開き1μmのフィルターで濾過して得られた濾過物にミリスチン酸1.0重量部及びステアリン酸ブチル3.0重量部を含むメチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサノンの5/3/2溶液12.1重量部及び三官能性低分子量ポリイソシアネート(商品名: E-31、武田薬品工業株式会社製)5.0重量部を含むメチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサノンの5/3/2溶液15.2重量部を攪拌しながら混合して磁性塗料を製造した。

【0182】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。

100.0重量部、
10.0重量部、
10.0重量部、
7.0重量部、
1.0重量部、
1.0重量部、
3.0重量部、
5.0重量部、
56.6重量部、
141.5重量部、
85.4重量部。

は1.42μm⁻¹、耐久性は走行耐久時間が29.2分であって、すり傷特性はAであった。

【0186】

【作用】本発明においては最も重要な点は、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に、該被覆に有機顔料が付着しているフィラー材は樹脂吸着強度が高く、分散性に優れるという事実である。

【0187】本発明に係るフィラー材の樹脂吸着強度が高い理由について、本発明者は、ヘマタイト粒子粉末の粒子表面にオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介して有機顔料を付着させているので、フィラー材の粒子表面にベンゼン環を有する有機顔料が存在するため、樹脂、殊に、磁気記録層に通常用いられているポリウレ

タン樹脂との相溶性が向上したことによるものと考えている。

【0188】また、本発明に係るフィラー材が分散性に優れる理由について、本発明者は、粒子表面に有機顔料が付着していることにより、粒子表面に凹凸が生じ、粒子相互間の接触が抑制されていること及び付着した有機顔料の脱離が少ないことにより、有機顔料によって系内の分散が阻害されないことによるものと考えている。

【0189】本発明に係るフィラー材を用いた磁気記録層を有する磁気記録媒体は、耐久性に優れ、且つ、十分な表面平滑性を有している。耐久性に優れる理由としては、前述したようにフィラー材の樹脂吸着強度が向上したことで、磁気記録媒体に用いられる樹脂との相溶性が向上したことによるものと考えている。また、表面平滑性に優れる理由としては、有機顔料が付着しているオルガノシラン化合物又はポリシロキサンがヘマタイト粒子粉末の粒子表面に強固に結合することに起因して、フィラー材の粒子表面から脱離する有機顔料が減少し、その結果、フィラー材のビヒクル中での分散が阻害されない

こと及びフィラー材自体の分散性が向上したことによって磁気記録層の表面平滑性が向上したことによるものと本発明者は考えている。

【0190】また、本発明に係るフィラー材は、従来のヘマタイト粒子粉末に対して黒色度に優れるため、得られる磁気記録媒体の光透過率を低下させることが可能である。更に、マンガン含有ヘマタイト粒子粉末又はカーボンプラックが付着したヘマタイト粒子粉末を用いた場合には、より黒色度に優れた粒子が得られることから磁気記録媒体の光透過率をより低下させることができる。

【0191】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0192】芯粒子1～7

公知の製造方法で得られた各種のヘマタイト粒子粉末を準備した。

【0193】ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表1に示す。

【0194】

【表1】

芯粒子	ヘマトイト粒子粉末の特性									
	種類	粒子形状	平均長軸径 (平均粒子径) (μm)	平均短軸径 (μm)	軸比	幾何標準 偏差値	BET比 表面積値	カーボン ブラック付 着量	黒色度 L*値	樹脂吸 着強度
芯粒子1	Mn含有ヘマトイト粒子 (Mn含有量=13.1重量%)	粒状	0.32	---	---	1.49	3.1	---	22.4	48.3
＃2	Mn含有ヘマトイト粒子 (Mn含有量=15.6重量%)	粒状	0.18	---	---	1.41	7.8	---	24.4	47.9
＃3	ヘマトイト粒子	粒状	0.11	---	---	1.35	15.3	---	35.5	50.1
＃4	ヘマトイト粒子	粒状	0.29	---	---	1.41	3.8	---	32.1	51.4
＃5	ヘマトイト粒子	針状	0.23	0.029	7.9	1.38	35.6	---	34.0	49.6
＃6	Mn含有ヘマトイト粒子 (Mn含有量=12.6重量%)	粒状	0.30	---	---	1.48	4.9	8.18	18.2	55.4
＃7	ヘマトイト粒子	粒状	0.18	---	---	1.40	12.3	4.75	19.9	56.2

【0195】芯粒子8

芯粒子1の凝集が解きほぐされたマンガン含有ヘマトイト粒子粉末20kgと水150lとを用いて、発明の実施の形態と同様にしてマンガン含有ヘマトイト粒子粉末を含むスラリーを得た。得られたマンガン含有ヘマトイト粒子粉末を含む再分散スラリーのpH値を、水酸化ナ

トリウム水溶液を用いて10.5に調整した後、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのアルミン酸ナトリウム溶液2722ml(マンガン含有ヘマトイト粒子粉末に対してAl換算で0.5重量%に相当する)を加え、30分

間保持した後、酢酸を用いて pH 値を 7.5 に調整した。この状態で 30 分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されているマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0196】このときの主要製造条件を表 2 に、得られたマンガン含有ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0197】尚、表面処理工程における被覆物の種類の A はアルミニウムの水酸化物を表わし、S はケイ素の酸

化物を表わす。

【0198】芯粒子 9～12

芯粒子の種類、表面処理工程における添加物の種類、量を種々変えた以外は、芯粒子 8 と同様にして表面処理済ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0199】このときの主要処理条件を表 2 に、得られた表面処理済ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0200】

【表 2】

芯粒子	芯粒子の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子 8	芯粒子 1	アルミン酸ナトリウム	Al	0.5	A	Al	0.49
＃ 9	＃ 2	3号水ガラス	SiO ₂	0.2	S	SiO ₂	0.18
＃ 10	＃ 3	硫酸アルミニウム	Al	0.5	A	Al	0.48
		3号水ガラス	SiO ₂	1.5	S	SiO ₂	1.45
＃ 11	＃ 4	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.97
		コロイダルシリカ	SiO ₂	1.0	S	SiO ₂	0.97
＃ 12	＃ 5	硫酸アルミニウム	Al	5.5	A	Al	5.21

【0201】

【表 3】

芯粒子	表面処理済ヘマタイト粒子粉末の特性						
	平均 長軸径 (平均粒子径) (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比	幾何標準 偏差値	BET比 表面積値	黒色度 L*値	樹脂吸 着強度
	(μm)	(μm)	(—)	(—)	(m ² /g)	(—)	(%)
芯粒子 8	0.32	---	---	1.47	3.8	22.6	53.3
＃ 9	0.18	---	---	1.40	7.5	25.1	52.8
＃ 10	0.11	---	---	1.35	17.1	35.6	55.4
＃ 11	0.29	---	---	1.41	5.1	32.3	57.1
＃ 12	0.23	0.030	7.7	1.38	35.2	34.6	54.0

【0202】有機顔料 A～E：表 4 に示す特性を有する有機顔料 A 乃至 C を用意した。

【0203】

【表 4】

有機顔料	有機顔料の特性				
	種類	粒子 形状	平均 粒径 (μm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	L*値 (-)
有機顔料A	ピグメント ブルー (フタロシアニン系顔料)	粒状	0.06	71.6	17.7
〃 B	〃	粒状	0.08	56.3	17.3
〃 C	ピグメント グリーン (フタロシアニン系顔料)	粒状	0.06	60.5	21.8
〃 D	ピグメント レッド (キナクリドン系顔料)	粒状	0.58	19.3	37.0
〃 E	ピグメント イエロー (アゾ系顔料)	粒状	0.73	10.5	66.8

【0204】実施例1～12及び比較例1～4：芯粒子の種類、アルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆工程におけるアルコキシシラン又はポリシロキサンの種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機顔料の付着工程における有機顔料の種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間を種々変化

させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして複合非磁性粒子粉末を得た。

【0205】このときの製造条件を表5に、得られたフイラー材の諸特性を表6に示す。

【0206】

【表5】

実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	複合非磁性粒子粉末の製造												
		アルコキシシラン、ポリシロキサンによる被覆工程						有機顔料による被覆工程						
		添加物			エッジランナー処理			被覆量		有機顔料		エッジランナー処理		被覆量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)		線荷重 (N/cm)	時間 (min)		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)			
実施例1	芯粒子1	メチルトリエトキシジラン	2.0		392	40	30	A	5.0	392	40	30	3.09	
＃2	＃2	フェニルトリエトキシジラン	1.0		588	60	20	B	10.0	588	60	20	5.94	
＃3	＃3	メチルトリエトキシジラン	5.0		588	60	20	C	15.0	392	40	30	4.65	
＃4	＃4	メチルハイドロジェンボリシロキサン	1.5		784	80	30	A	5.0	588	60	20	3.07	
＃5	＃5	メチルトリエトキシジラン	1.5		490	50	20	B	5.0	392	40	30	3.10	
＃6	＃6	フェニルトリエトキシジラン	2.0		441	45	30	D	30.0	392	40	45	17.70	
＃7	＃7	メチルトリエトキシジラン	5.0		735	75	20	E	50.0	441	45	60	17.71	
＃8	＃8	メチルハイドロジェンボリシロキサン	3.0		588	60	30	B	100.0	784	80	180	33.28	
＃9	＃9	メチルトリエトキシジラン	1.0		784	80	20	C	12.0	588	60	20	3.79	
＃10	＃10	フェニルトリエトキシジラン	1.0		441	45	30	A	10.0	441	45	30	5.92	
＃11	＃11	メチルトリエトキシジラン	2.0		392	40	30	B	5.0	784	80	20	3.10	
＃12	＃12	メチルハイドロジェンボリシロキサン	2.0		392	40	30	C	7.5	588	60	20	2.48	
比較例1	＃1	---	---		---	---	---	A	10.0	588	60	20	5.93	
＃2	＃1	メチルトリエトキシジラン	1.0		588	60	20	---	---	---	---	---	---	
＃3	＃1	メチルトリエトキシジラン	1.0		588	60	20	A	300.0	588	60	20	49.81	
＃4	＃1	メチルトリエトキシジラン	0.005		588	60	20	A	10.0	588	60	20	5.92	

実施例 及び 比較例	複合非磁性粒子粉末の特性							
	平均 長軸径 (平均粒子 径)	平均 短軸径	軸比	幾何標準 偏差値	BET比 表面積値	黒色度 L*値	樹脂吸 着強度	有機顔料 の脱離率
	(μm)	(μm)	(-)	(-)	(m^2/g)	(-)	(%)	(%)
実施例1	0.32	---	---	1.49	8.3	19.3	78.3	6.8
# 2	0.18	---	---	1.41	11.6	19.6	81.2	7.3
# 3	0.11	---	---	1.35	21.2	23.1	76.5	8.3
# 4	0.29	---	---	1.41	6.8	24.6	75.9	8.5
# 5	0.23	0.029	7.9	1.38	36.3	24.4	77.3	5.9
# 6	0.31	---	---	1.49	5.6	17.5	76.8	8.8
# 7	0.19	---	---	1.41	14.4	17.9	79.3	9.0
# 8	0.34	---	---	1.48	7.9	18.2	85.7	4.8
# 9	0.18	---	---	1.41	12.1	19.3	83.6	4.3
# 10	0.11	---	---	1.35	19.6	22.7	81.6	3.8
# 11	0.29	---	---	1.41	4.9	22.8	83.2	2.1
# 12	0.23	0.029	7.9	1.38	37.8	24.8	81.6	3.9
比較例1	0.32	---	---	---	8.9	20.8	61.3	63.8
# 2	0.32	---	---	1.47	4.6	23.1	62.1	---
# 3	0.32	---	---	---	12.6	17.9	59.6	40.3
# 4	0.32	---	---	---	12.3	20.4	61.3	45.6

【0208】＜磁気記録媒体の製造＞

実施例13～24、比較例5～15

磁性粒子の種類、フィラー材の種類及び添加量を種々変化させた以外は、本発明の実施の形態と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0209】使用した磁性粒子1乃至4の諸特性を表7に示す。

【0210】

【表7】

磁性粒子	種類	磁性粒子粉末の特性							
		平均	平均	軸比	幾何標準	保磁力値		飽和磁化値	
		長軸径 (μ m)	短軸径 (μ m)	(－)	偏差値 (－)	(kA/m)	(Oe)	(A m ² /kg) (emu/g)	
磁性粒子(1)	鉄を主成分とする針状金属磁性粒子	0.127	0.0177	7.2	1.39	152.4	1,915	135.6	135.6
磁性粒子(2)	鉄を主成分とする針状金属磁性粒子	0.105	0.0148	7.1	1.36	133.7	1,680	128.3	128.3
磁性粒子(3)	Co被着マグネタイト粒子 (Co含有量＝4.82重量%)	0.151	0.0221	6.8	1.44	72.7	913	81.3	81.3
磁性粒子(4)	バリウムフェライト粒子 (Ti/Fe＝1.5mol%, Ni/Fe＝2.8mol%)	0.032	0.0090	3.6	1.40	205.9	2,587	50.1	50.1

【0211】磁気記録媒体の製造条件を表8に、その諸特性を表9及び表10に示した。

【0212】

【表8】

実施例 及び 比較例	磁気記録媒体の製造条件				磁性塗料
	磁性粒子		フィラー材		特性
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	塗料粘度 (cP)
実施例13	磁性粒子(1)	100.0	実施例1	7.0	7,683
＃ 14	＃ (1)	100.0	＃ 2	7.0	6,132
＃ 15	＃ (1)	100.0	＃ 3	10.0	7,762
＃ 16	＃ (1)	100.0	＃ 4	14.0	5,863
＃ 17	＃ (1)	100.0	＃ 5	21.0	4,832
＃ 18	＃ (1)	100.0	＃ 6	7.0	8,632
＃ 19	＃ (2)	100.0	＃ 7	7.0	9,162
＃ 20	＃ (2)	100.0	＃ 8	15.0	7,801
＃ 21	＃ (3)	100.0	＃ 9	10.0	2,201
＃ 22	＃ (3)	100.0	＃ 10	7.0	2,304
＃ 23	＃ (4)	100.0	＃ 11	7.0	3,872
＃ 24	＃ (4)	100.0	＃ 12	7.0	3,381
比較例5	磁性粒子(1)	100.0	芯粒子1	7.0	9,653
＃ 6	＃ (1)	100.0	＃ 2	7.0	9,262
＃ 7	＃ (1)	100.0	＃ 3	7.0	9,168
＃ 8	＃ (1)	100.0	＃ 4	7.0	8,869
＃ 9	＃ (1)	100.0	＃ 5	7.0	8,963
＃ 10	＃ (1)	100.0	＃ 6	7.0	7,862
＃ 11	＃ (1)	100.0	＃ 7	7.0	8,132
＃ 12	＃ (1)	100.0	比較例1	7.0	8,860
＃ 13	＃ (1)	100.0	＃ 2	7.0	8,138
＃ 14	＃ (1)	100.0	＃ 3	7.0	8,260
＃ 15	＃ (1)	100.0	＃ 4	7.0	9,168

【0213】

【表9】

実施例	磁気記録媒体の特性									
	磁性層 の膜厚 (μm)	保磁力値		Br/Bm (—)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収 係数 (μm^{-1})	耐久性	
		(kA/m)	(Oe)						走行 耐久性 (min)	すり傷 特性 (—)
実施例13	3.5	156.4	1,965	0.89	231	6.0	138	1.43	28.8	A
" 14	3.6	156.9	1,972	0.88	228	6.4	139	1.40	30.0↑	A
" 15	3.5	156.7	1,969	0.89	235	6.0	139	1.37	27.9	A
" 16	3.4	155.4	1,953	0.89	237	6.0	138	1.36	30.0↑	A
" 17	3.5	157.6	1,981	0.90	238	6.1	138	1.37	28.3	A
" 18	3.6	157.5	1,979	0.89	231	6.0	141	1.51	29.8	A
" 19	3.5	140.1	1,760	0.89	235	6.0	138	1.46	30.0↑	A
" 20	3.4	140.7	1,768	0.90	238	5.8	137	1.45	28.6	A
" 21	3.5	76.9	966	0.91	196	6.0	143	1.44	30.0↑	A
" 22	3.6	77.3	971	0.91	193	6.0	142	1.38	30.0↑	A
" 23	3.5	209.5	2,632	0.88	201	6.4	135	1.39	30.0↑	B
" 24	3.5	208.6	2,621	0.88	203	6.8	137	1.37	27.9	A

比較例	磁気記録媒体の特性									
	磁性層 の膜厚 (μm)	保磁力値		Br/Bm	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収 係数 (μm^{-1})	耐久性	
		(kA/m)	(Oe)						走行 耐久性 (min)	すり傷 特性 (-)
比較例5	3.5	157.8	1,983	0.85	183	10.6	122	1.34	15.3	C
# 6	3.4	157.6	1,980	0.83	178	13.6	122	1.32	12.6	C
# 7	3.3	156.4	1,965	0.85	186	10.4	118	1.11	13.1	C
# 8	3.4	157.5	1,979	0.80	181	11.3	122	1.14	17.8	C
# 9	3.5	158.0	1,986	0.83	178	14.3	122	1.14	17.4	C
# 10	3.5	157.4	1,978	0.85	183	10.8	123	1.40	18.6	C
# 11	3.6	157.6	1,981	0.83	182	11.0	123	1.36	17.3	C
# 12	3.7	157.8	1,983	0.85	176	13.3	125	1.38	6.3	D
# 13	3.5	156.7	1,969	0.81	182	11.0	118	1.34	12.6	C
# 14	3.6	157.0	1,973	0.80	185	10.4	121	1.45	11.6	C
# 15	3.5	156.9	1,971	0.78	178	14.1	119	1.38	6.8	D

【0215】＜非磁性下地層の製造＞

非磁性粒子1～6

非磁性粒子粉末として、表11に示す特性を有する非磁

40 性粒子粉末を準備した。

【0216】

【表11】

非磁性下地層用非磁性粒子粉末の特性											
非磁性粒子の種類	種類	粒子形状	平均長軸径 (μm)	平均短軸径 (μm)	軸比 (－)	幾何標準偏差値 (－)	BET比 表面積値 (m^2/g)	Al被覆量 (重量%)	Al含有量 (重量%)	カーボンブラック付着量 (C換算) (重量%)	黒色度 L*値 (－)
非磁性粒子1	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.187	0.0240	7.8	1.33	43.3	---	---	---	32.6
〃 2	ケークイト粒子	針状	0.240	0.0272	8.8	1.37	86.3	---	---	---	34.6
〃 3	ヘマタイト粒子	針状	0.143	0.0210	6.8	1.37	54.9	0.98	---	---	28.4
〃 4	ヘマタイト粒子	針状	0.115	0.0179	6.42	1.35	58.3	---	0.67	---	29.6
〃 5	ヘマタイト粒子	針状	0.143	0.0211	6.8	1.37	55.6	---	---	4.75	18.5
〃 6	ケークイト粒子	針状	0.240	0.0273	8.8	1.35	88.1	---	---	4.81	20.3

【0217】下地層1

表11に示す非磁性粒子1のヘマタイト粒子粉末12gと結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%）及びシクロヘキサノンとを混合して混合物（固形分率72%）を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練して混練物を得た。

【0218】この混練物を1.5mmφガラスビーズ95g、追加の結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤（メチルエ

チルケトン：トルエン＝1：1）70重量%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに140mlガラス瓶に添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って塗料組成物を得た。その後、潤滑剤を加え、更に、ペイントシェーカーで15分間混合・分散した。

【0219】得られた非磁性塗料の組成は、下記の通りであった。

【0220】

非磁性粒子粉末

100重量部

スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂

10重量部

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂

10重量部

潤滑剤 (ミリスチン酸:ステアリン酸ブチル=1:1)

2重量部

シクロヘキサノン

56.9重量部

メチルエチルケトン

142.3重量部

トルエン

85.4重量部

【0221】次いで、上記非磁性塗料を厚さ12 μ mの
ポリエチレンテレフタレートフィルム上にスリットコー
ターを用いて塗布し、次いで、乾燥させることにより非
磁性下地層を形成した。

【0222】このときの主要製造条件及び得られた非磁
性下地層の諸特性を表12に示す。

【0223】下地層2~6

非磁性粒子粉末の種類を種々変えた以外は、下地層1と
同様にして非磁性下地層を得た。

【0224】このときの主要製造条件及び得られた非磁
性下地層の諸特性を表12に示す。

【0225】

【表12】

下地層	非磁性下地層の特性					塗料特性		非磁性塗料の製造	
	線吸収 係数 (μm^{-1})	ヤング率 (相対値)	Ra (nm)	光沢度 (%)	膜厚 (μm)	粘度 (cP)	粉末/樹脂 の重量比 (—)	非磁性粒子 の種類	
下地層1	1.03	124	8.2	191	3.4	315	5.0	非磁性粒子1	
"2	0.79	125	12.0	180	3.5	1,139	5.0	"2	
"3	1.01	126	6.3	205	3.4	448	5.0	"3	
"4	0.98	125	6.2	211	3.4	403	5.0	"4	
"5	1.52	125	7.1	199	3.4	399	5.0	"5	
"6	1.46	129	9.0	185	3.5	1,336	5.0	"6	

【0226】<非磁性下地層を有する磁気記録媒体の製
造>

実施例25

実施例1の複合非磁性粒子を用いて、実施の形態と同様
にして磁性塗料を得た。

【0227】磁性塗料を下地層1の上にアプリケーション
を用いて15 μ mの厚さに塗布した後、磁場中において

配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応を行い1.27cm(0.5インチ)幅にスリットして磁気テープを得た。

【0228】このときの製造条件を表13に、得られた磁気記録媒体の諸特性を表14に示す。

【0229】実施例26～36、比較例16～26

非磁性下地層の種類及び複合非磁性粒子の種類を種々変

えた以外は、実施例25と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0230】このときの製造条件を表13に、得られた磁気記録媒体の諸特性を表14及び表15に示した。

【0231】

【表13】

実施例 及び 比較例	磁性塗料の製造条件					磁性塗料
	非磁性 下地層 の種類	磁性粒子		フィラー材		特性
		種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	塗料粘度 (cP)
実施例25	下地層1	磁性粒子(1)	100.0	実施例1	7.0	7,762
＃26	＃2	＃(1)	100.0	＃2	7.0	7,836
＃27	＃3	＃(1)	100.0	＃3	10.0	8,312
＃28	＃4	＃(1)	100.0	＃4	14.0	7,682
＃29	＃5	＃(1)	100.0	＃5	21.0	8,138
＃30	＃6	＃(1)	100.0	＃6	7.0	7,896
＃31	＃1	＃(2)	100.0	＃7	7.0	8,882
＃32	＃2	＃(2)	100.0	＃8	15.0	9,160
＃33	＃3	＃(3)	100.0	＃9	10.0	2,342
＃34	＃4	＃(3)	100.0	＃10	7.0	1,863
＃35	＃5	＃(4)	100.0	＃11	7.0	4,156
＃36	＃6	＃(4)	100.0	＃12	7.0	3,943
比較例16	＃1	＃(1)	100.0	芯粒子1	7.0	8,963
＃17	＃1	＃(1)	100.0	＃2	7.0	8,832
＃18	＃1	＃(1)	100.0	＃3	7.0	8,963
＃19	＃1	＃(1)	100.0	＃4	7.0	8,832
＃20	＃1	＃(1)	100.0	＃5	7.0	8,765
＃21	＃1	＃(1)	100.0	＃6	7.0	8,162
＃22	＃1	＃(1)	100.0	＃7	7.0	7,962
＃23	＃1	＃(1)	100.0	比較例1	7.0	8,872
＃24	＃1	＃(1)	100.0	＃2	7.0	7,653
＃25	＃1	＃(1)	100.0	＃3	7.0	9,162
＃26	＃1	＃(1)	100.0	＃4	7.0	10,520

【0232】

【表14】

実施例	磁気記録媒体の特性									
	磁性層 の膜厚 (μm)	保磁力値		B_r/B_m	光沢度 (%)	R_a (nm)	ヤング率 (相対値)	綿吸収 係数 (μm^{-1})	耐久性	
		(kA/m)	(Oe)						走行 耐久性 (min)	すり傷 特性 (-)
実施例25	1.1	158.5	1,992	0.89	235	5.8	139	1.51	30.0↑	A
# 26	1.2	158.0	1,986	0.89	231	6.4	140	1.51	30.0↑	A
# 27	1.1	157.0	1,973	0.90	239	6.0	141	1.54	30.0↑	A
# 28	1.0	157.8	1,983	0.90	242	5.8	140	1.50	30.0↑	A
# 29	1.0	158.5	1,992	0.89	239	6.0	140	1.46	30.0↑	A
# 30	0.9	158.0	1,986	0.90	235	6.0	141	1.50	30.0↑	A
# 31	1.1	141.9	1,783	0.90	236	5.8	139	1.46	30.0↑	A
# 32	1.2	142.6	1,792	0.90	242	5.6	138	1.48	30.0↑	A
# 33	1.2	78.2	983	0.91	196	5.8	143	1.43	30.0↑	A
# 34	1.1	78.1	981	0.92	196	5.8	143	1.52	30.0↑	A
# 35	1.1	211.0	2,651	0.88	206	6.3	136	1.46	29.3	A
# 36	1.1	211.5	2,658	0.89	209	6.0	137	1.43	30.0↑	A

【0233】

40 【表15】

比較例	磁気記録媒体の特性									
	磁性層 の膜厚 (μm)	保磁力値		Br/Bm (-)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収 係数 (μm^{-1})	耐久性	
		(kA/m)	(Oe)						走行 耐久性 (min)	すり傷 特性 (-)
比較例16	1.1	157.9	1,984	0.85	180	11.3	122	1.38	16.2	C
" 17	1.1	158.2	1,988	0.85	181	10.8	122	1.36	12.1	C
" 18	1.0	157.0	1,973	0.86	180	11.5	120	1.27	13.6	C
" 19	1.1	157.3	1,976	0.83	183	10.6	120	1.29	18.1	C
" 20	1.1	157.8	1,983	0.84	176	13.6	118	1.30	18.3	C
" 21	1.0	157.6	1,981	0.85	186	10.3	123	1.44	19.4	C
" 22	1.1	157.5	1,979	0.84	183	11.2	121	1.40	19.1	C
" 23	1.2	158.0	1,985	0.85	183	11.6	123	1.41	8.2	D
" 24	1.0	158.4	1,991	0.85	184	11.6	122	1.33	10.2	C
" 25	1.1	157.6	1,981	0.84	179	12.3	119	1.46	11.9	D
" 26	1.1	157.5	1,979	0.83	186	11.0	118	1.40	7.6	D

【0234】

【発明の効果】本発明に係るフィラー材は、これを用いて得られる磁気記録媒体の耐久性及び表面平滑性を向上させることができるので、磁気記録媒体用フィラー材と

40 して好適である。

【0235】また、本発明に係る磁気記録媒体は、優れた耐久性と表面平滑性を有するので高密度記録用に最適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 7/12

201/00

識別記号

F I

C09D 7/12

201/00

テーマコード(参考)

G 1 1 B 5/712

(72)発明者 森井 弘子
広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株
式会社大竹創造センター内

G 1 1 B 5/712

F ターム(参考) 4J037 AA15 CA02 CA12 CA23 CB28
CC28 DD02 DD05 DD07 DD12
EE02 EE04 EE14 EE28 EE43
FF11 FF15 FF22
4J038 BA081 CA021 CA071 CC041
CD061 CD071 CD081 CE071
CJ281 DB001 DD001 DG001
DG011 DG221 DH001 FA281
HA026 HA216 HA436 HA446
JC38 KA12 KA15 KA20 MA03
MA14 NA22 NA25 PB11 PC08
5D006 BA09 FA00

THIS PAGE BLANK (USPTO)